

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-166043

(43)Date of publication of application : 27.06.1995

(51)Int.Cl.

C08L 67/06

C08K 5/14

C08K 5/54

C08L 21/00

(21)Application number : 06-223453

(71)Applicant : HUELS AG

(22)Date of filing : 19.09.1994

(72)Inventor : SCHMIDT FRIEDRICH G  
HEUER HORST  
GROSSE-PUPPENDAHL THOMAS

(30)Priority

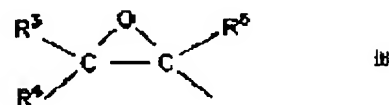
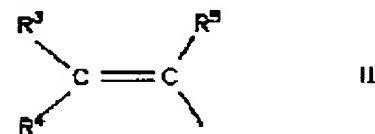
Priority number : 93 4331995 Priority date : 21.09.1993 Priority country : DE

## (54) PRODUCTION OF COMPOSITE MATERIAL COMPRISING HARD AND SOFT COMPONENTS

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a composite material by vulcanizing a thermoplastic polyester rubber having aliph. double bonds in the presence of a rubber compsn. comprising a rubber, a filler, a peroxide vulcanization agent, a softener, and a silane represented by a specific formula.

CONSTITUTION: A rubber compsn. is prepd. by mixing 100 pts.wt. rubber component comprising 30-100 wt.% EP(D)M and 100-0 wt.% other rubber with 0-300 pts.wt. inorg. filler, 1-10 pts.wt. peroxide vulcanization agent, 0-4 pts.wt. vulcanization accelerator, 0-150 pts.wt. softener, and 0.5-10 pts.wt. silane represented by formula I (wherein R1 is a divalent group or a direct bond; R2 is H, a 1-20C alkyl, cycloalkyl, or aryl; R3 to R5 are each R2 or -COOR2; and X is a group represented by formula II or III) (e.g. vinyltrimethoxysilane). The objective composite material is prepd. by laminating the above-prepd. rubber compsn. as the soft component to a thermoplastic polyester prepd. by the reaction of a dicarboxylic acid (e.g. terephthalic acid) with 1,4-butanediol and 1,4-butanediol and having aliph. double bonds as the hard component and molding and simultaneously vulcanizing the resultant laminate at about 140-200° C.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

19.12.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3247254

[Date of registration]

02.11.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-166043

(43)公開日 平成 7 年(1995) 6 月27日

(51)Int.Cl. <sup>a</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 67/06	MSH			
C 0 8 K 5/14				
5/54	KDV			
C 0 8 L 21/00	LBQ			

審査請求 未請求 請求項の数9 OL (全 10 頁)

(21)出願番号	特願平6-223453	(71)出願人	390009173 ヒュールス アクチエンゲゼルシャフト ドイツ連邦共和国、デー45764 マルル、 パウルーパウマンーストラーセ、1
(22)出願日	平成 6 年(1994) 9 月19日	(72)発明者	フリードリヒ ゲオルク シュミット ドイツ連邦共和国 ハルテルン ブレーク テラー シュトラーセ 46
(31)優先権主張番号	P 4 3 3 1 9 9 5 . 5	(72)発明者	ホルスト ホイアー ドイツ連邦共和国 ハルテルン アン デ ア ラントヴェール 76
(32)優先日	1993年 9 月21日	(72)発明者	トーマス グローセーブペンダー ドイツ連邦共和国 ハルテルン フレスハ イマー シュトラーセ 343
(33)優先権主張国	ドイツ (DE)	(74)代理人	弁理士 矢野 敏雄 (外 2 名)

(54)【発明の名称】 硬質及び軟質成分から成る複合材料の製法

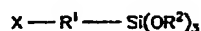
(57)【要約】

【目的】 ポリエステル及びエラストマーから成る複合材料の製法

【構成】 次の a) と b) :

a) ポリエステルは脂肪族二重結合を有し、かつ、  
b) 通常の加硫条件下、硬質成分と接触する加硫ゴムを次の成分: I. ゴム 100重量部、II. 填料 0~300重量部、III. 過酸化合物系加硫剤 1~10重量部、IV. 加硫促進剤 0~4重量部、V. 軟化剤 0~150重量部、VI. 下記式のシラン 0.5~10重量部を含有するゴム組成物を加硫することにより製造することを特徴とする、熱可塑性ポリエステルと加硫ゴムとを複合させる。

【化1】



1

【特許請求の範囲】

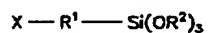
【請求項1】 少なくとも1種の硬質成分及び少なくとも1種の軟質成分から複合材料を製造する方法において、硬質成分が熱可塑性ポリエステルをベースとし、かつ軟質成分が加硫ゴムである場合に、

\*

- I. ゴム  
II. 填料  
III. 過酸化物系加硫剤  
IV. 加硫促進剤  
V. 軟化剤

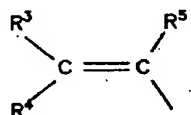
VI. 式:

【化1】



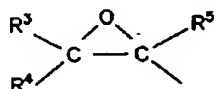
【式中、R<sup>1</sup>は、任意の2価の基であるか、又は直接結合であり、R<sup>2</sup>は水素又は置換又は非置換の、それぞれ最大C原子20個を有するアルキル、シクロアルキル又はアリアルを表わし；Xは、次の2種の式:

【化2】



又は

【化3】



【式中、R<sup>1</sup>、R<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>は、相互に無関係にR<sup>2</sup>と同じ意味を有するか又は-COOR<sup>1</sup>基を表わす）から選択される】のシラン 0.5～10重量部を含有するゴム組成物の加硫により製造されることを特徴とする、複合材料の製法。

【請求項2】 硬質成分は、ポリエステル、ポリエステル成形材料、ポリエステルブレンド又はポリエステルマトリックスとの繊維複合物質である、請求項1に記載の方法。

【請求項3】 脂肪族系二重結合を有する熱可塑性ポリエステルのジカルボン酸成分は、テレフタル酸をベースとしている、請求項1又は2に記載の方法。

【請求項4】 ジオール成分が、ブタンジオール（1,4）0～99.9モル%及びブテンジオール（1,4）0.1～100モル%から成る、請求項3に記載の方法。

【請求項5】 ゴム100重量部に対して、シラン1～8重量部を使用する、請求項1から4のいずれか1項に記載の方法。

【請求項6】 ゴムは、EP(D)M-ゴム、E-SB

2

- \* a) 熱可塑性ポリエステルは、脂肪族系二重結合を有し、かつ、  
b) 通常の加硫条件の下で、硬質成分と接触する加硫ゴムは、次の成分:

- 100重量部  
0～300重量部  
1～10重量部  
0～4重量部  
0～150重量部

R、L-SBR、BR、NR、IR、IIR、CIIR、R、BIIR、NBR、CR、スチロール含有ブロックコポリマー及び/又はポリアルケニレンである、請求項1から5のいずれか1項に記載の方法。

【請求項7】 ゴムは、EP(D)M-ゴム30～100重量部及び他のゴム70～0重量部から成る、請求項1から6のいずれか1項に記載の方法。

【請求項8】 ゴム組成物は、更に加硫抑制剤、老化防止剤、処理助剤、離型剤及び/又は発泡剤を含有する、請求項1から7のいずれか1項に記載の方法。

【請求項9】 複合材料を1工程又は2工程で製造し、その際、シリンダー内のゴム混合物の物質温度は40～80℃の範囲であり、加硫温度は140～200℃の範囲である、請求項1から8のいずれか1項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、少なくとも1種の硬質成分及び少なくとも1種の軟質成分から成る複合材料の製法に関し、その際、硬質成分は熱可塑性ポリエステルをベースとし、かつ軟質成分は加硫ゴムである。更に、本発明はこの方法により得られる材料に関する。

【0002】

【従来の技術】 しばしば、単一の材料は、1つの物品から求められる特性の全てを与えることはできない。このような合一できない特性の組合せは、例えば同時の高い堅牢度とゴム弾性、又は一方で高い硬質及び剛度と他方で滑着強度(Rutschfestigkeit)である。

【0003】 単一材料が与えることのできない特性を有する建築部材に構成するために、種々異なる材料からの部材を一緒にする。

【0004】 このような物品の機能を充分なものとするためには、しばしば、種々異なる材料からの部材の間を堅固に接合させることが必要な前提条件である。

【0005】 ゴムと熱可塑性物質とを相互に堅固に結合させるという工業的な課題は古くから存在し、かつ、従来は、種々の、総じて不十分な方法により解決されている。

【0006】 熱可塑性硬質成形材料及びゴム弾性成形材

料から成る複合材料を、通常、糊、ねじ締め、リベッティング、機械的な爪止めにより、又は接着剤の使用の下で接合させる。近年では、ポリフェニレンエーテル（PPE）及び硫黄もしくは過酸化物を用いて加硫可能な特定のゴムとをベースとする成形材料の間を接合させる重要な方法が開発された（ヨーロッパ特許（EP-A）第0196407号明細書及びヨーロッパ特許（EP-A）第0315749号明細書；参照）。

【0007】その場合、達成された接着強度の値に注目するべきである。前記の技術により複合材料が原則的に製造可能となった後は、その熱可塑性成分が、高い耐熱形状安定性（Waermeformbestaendigkeit）と並んで、同時に良好な溶剤安定性、耐候性並びに優れたすべり摩擦特性をも有する複合材料を製造できることを望まれている。

【0008】前記のヨーロッパ特許出願から公知の方法が、特定の臨界パラメータに関係していることが公知であるが、原則的に、ポリフェニレンエーテルを、前記の所望要件をより良好に満たす別の熱可塑性物質と交換することを考える。しかしながら、例えば前記の所望要件を満たすことが知られているポリエステルを用いると、\*

- I. ゴム1種
- II. 填料
- III. 過酸化物系加硫剤
- IV. 加硫促進剤
- V. 軟化剤

VI. 一般式：

【0011】

【化4】

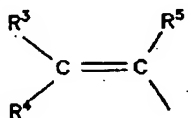


【0012】〔式中、 $R^1$ は、任意の2価の基であるか又は直接結合であってよく、 $R^2$ は相互に無関係に水素又はそれぞれ最大20個のC原子を有するアルキル、シクロアルキル又はアリールであるか、又は置換されたアルキル、シクロアルキル又はアリールであってよく、Xは次のa）及びb）から選択される：

a) 一般式：

【0013】

【化5】



【0014】（式中、 $R^3$ 、 $R^4$ 及び $R^5$ は相互に無関係に $R^2$ と同じ基から選択されるか、又は $-COOR^2$ 基である）の基；及び

b) 一般式：

【0015】

\*本質的に公知の処理条件の下では、十分な接着値を達成することはできないことが明らかである（比較例を参照）。従って、熱可塑性ポリエステルとゴムとの複合材料を製造することは不可能であるように見えた。

【0009】ヨーロッパ特許（EP-A）第0375867号明細書に、その熱可塑性物質含分の少くとも30%が、熱可塑性ポリエステル1種とポリイソシアネート1種との反応生成物から成る複合材料の製法が記載されている。この反応生成物は、十分に高いポリイソシアネートの濃度では、非常に狭い加工開口部のみで射出又は押出成形が可能であるという欠点を有している。

【0010】

【発明の構成】ところで、意外にも、それを用いて、悪影響となる加工特性を有さないポリエステルを、ゴムを有する複合材料中で使用することができる方法を発見した。これは、脂肪族二重結合を有する熱可塑性ポリエステル1種をベースとする硬質成分を使用し、かつ、軟質成分の場合は、硬質成分と接触して、通常の加硫条件下で加硫する次のゴム組成物から出発することより成る：

100重量部

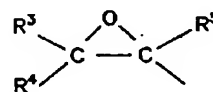
0~300重量部

1~10重量部

0~4重量部

0~150重量部

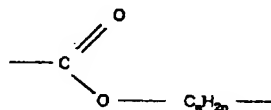
【化6】



【0016】（式中、 $R^1$ 、 $R^4$ 及び $R^5$ は前記の意味を有する）の基である〕のシラン0.5~10重量部  
 $R^1$ としては、直接結合、最大12個のC-原子を有する有利には線状のアルキレン基又は式：

【0017】

【化7】



【0018】（式中、nは1~12の同値である）のカルボキシアルキレン基が有利である。

【0019】 $R^2$ としては、最大8個のC原子を有するアルキル基又は最大6個のC原子を有するアルコキシ基により置換された相応するアルキル基が有利である。

【0020】 $R^3$ 、 $R^4$ 及び $R^5$ としては、水素、最大8個のC-原子を有するアルキル基又は最大10個のC-原子を有するアリール基が有利である。

50 【0021】ゴムコンパウンド中に、過酸化物及びシラ

ンを使用することは自体公知である。

【0022】加硫ゴムにおいて高い温度安定性を達成したい場合には、加硫剤として硫黄又は硫黄供給物 (Schwefelspendern) よりも過酸化物が好適である。

【0023】無機填料、例えば滑石粉末、石英粉末又はガラス繊維と有機ポリマーとを結合させたい場合には、ポリマー、例えばゴム、デュロマー及び熱可塑性プラスチック中でシランを使用する。填料の製造者は、一般に、シラン又は他の糊 (Schlichten) を用いて完全に仕上げられた製品を使用者に提供する。使用者はこのように前処理された填料をポリマーと混合し、このように強化された成形材料又は強化されたコンパウンドを得る。だが、鉍物質高充填系の場合には、使用者は、糊を添加されていない填料を使用し、シラン又は他の糊を、ポリマーに、無機系填料の添加の前又は一緒にいわゆる「添加法」で添加するのが有利である。しばしば、ゴムコンパウンドの製造にそのように実施される。次いで、このコンパウンドは一般に、填料に対してシラン約0.2~2.5重量%で、又はコンパウンドに対して約1.5重量%までを含有する (Huels AG社 (D-45764 Marl) の社内文書 "Dynasilan" (登録商標)、発行7/92、26頁)。ただし、コンパウンド中の、填料に対して2重量%のシラン含分は、通常、これを越えない。架橋系に応じて、その際、異なるシラン、例えば、硫黄架橋のためにはメルカプトシラン、又は過酸化物架橋の場合にはビニルシランを使用する。

【0024】無機成分と有機成分との結合メカニズムについての意見が数多くの刊行物中に詳述されている。殊にそのためにHuels AG社 (D-45764 Marl) の社内文書である、タイトル: "Anwendungen von organofunktionellen Silanen" (1989年10月) を参照することができる。

【0025】これに反し、本発明により使用されるシランは、それにより、熱可塑性プラスチック/加硫ゴムの界面を堅固に接合することを目的として使用される。このためには、無機系填料と強化剤との単なる結合のためよりも、総じて多量が必要である。

【0026】ポリエステルと加硫ゴムとのこの場合に生じる結合メカニズムに関する確かな知識は存在しない。

【0027】次に、硬質及び軟質成分の個々の構成要素を詳述すべきである。

【0028】ポリエステルをベースとする硬質成分は、ポリエステル、ポリエステル成形材料、ポリエステルブレンド又はポリエステルマトリックスを有する繊維複合材料であってよい。

【0029】この際、8~14個のC-原子を有する芳香族ジカルボン酸、もしくはそのエステルを、好適なジ

オールを用いてエステル交換もしくはエステル化し、かつ引続き重縮合させることによる公知の方法で、脂肪族二重結合を有する熱可塑性ポリエステルを製造する

["Polymer Chemistry", Interscience Publ., New York, 1961, 111~127頁; Kunststoffhandbuch, 第8巻, C. Hanser Verlag, Muenchen, 1973; Journal of Polymer Science, Part A1, 4, 1851~1859頁 (1966)、参照]。

【0030】好適な芳香族ジカルボン酸は、例えばフタル酸、イソ-及びテレフタル酸、もしくはそのエステルである。芳香族ジカルボン酸は、部分的に、12個までのC-原子を有する脂肪族及び/又は環式脂肪族ジカルボン酸と交換されていてもよい。例えば、飽和ジカルボン酸としては、シクロヘキサノ-1, 4-ジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸及びデカンジカルボン酸を、並びに不飽和ジカルボン酸としては、マレイン酸、フマル酸、アコニット酸、イタコン酸、テトラヒドロフタル酸、テトラヒドロイソフタル酸及びテトラヒドロテレフタル酸を挙げることができる。

【0031】ジオール成分としては、例えば次のものが好適である:

—一般式:  $\text{HO}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$

【式中、nは2~12の数である】のジオール、例えばエチレングリコール、プロパンジオール-(1, 3)、ブタンジオール-(1, 4)及びヘキサジオール-(1, 6)。

—ネオペンチルグリコール

—1, 4-シクロヘキサジメタノール

—不飽和ジオール、例えばブテンジオール-(1, 4)。

【0032】これらのジオールの一部を、3000までの分子量を有するポリ(オキシアルキレン)ジオール、例えばポリ(オキシエチレン)ジオール又はポリ(オキシテトラメチレン)ジオールと、又は分枝アルキレンジオール、例えば2-メチル-1, 4-ブタンジオールと交換することができる。

【0033】本発明により使用されるポリエステルは、DIN 53728に従い、25℃で、5g/lの濃度を有するフェノール/1, 2-ジクロルベンゾール (50:50, w/w) 中の溶液で測定された有意義な80~240 cm<sup>3</sup>/gの範囲の粘度数Jを有する。

【0034】有利な1実施形においては、このポリエステルのジカルボン酸成分はテレフタル酸をベースとする。

【0035】殊に有利な1実施形においては、テレフタル酸をベースとするジカルボン酸成分と、ブタンジオール-(1, 4) 0~99.9モル%及びブテンジオール-(1, 4) 0.1~100モル%から成るジオール成

分とのポリエステルを使用する。ジオール成分は、ブタンジオール-(1, 4) 50~99モル%及びブテンジオール-(1, 4) 1~50モル%から成るのが殊に有利である。

【0036】勿論、ポリエステルの二重結合含分を、例えば、二重結合含有ポリエステル及び二重結合不含ポリエステルの混合物を使用することにより調節することができる。

【0037】本発明におけるポリエステル成形材料は、加工特性の改善のために、又は使用特性の変性のために処理されたポリエステルの、従来技術により相応して準備したものである。ポリエステル成形材料は、例えば安定剤、滑剤、填料例えばカーボンブラック、グラファイト、金属片、二酸化チタン及び硫化亜鉛、補強剤例えばガラス繊維、炭素繊維アラミド繊維(Aramid fiber)又は金属繊維、軟化剤、染料及び/又は防炎剤を含有している。成形材料中の補強剤の割合は、50重量%まで、防炎剤の割合は20重量%まで、及び全てのその他の添加剤の割合は、合計して10%まで(それぞれ全成形物に対して)であってよい。

【0038】本発明においてのポリエステルブレンドは、ポリエステル及び他のポリマー、並びにポリエステル成形材料に慣用の添加剤から成る成形材料である。これらポリマー成分は相互に可溶であるか、又は一方のポリマー成分が他方に分散的に分布可能であるか、又は双方が相互に内部浸透的に網状構造を形成することができる。

【0039】本発明の範囲では、原則的に、公知のポリエステルブレンドいずれもが使用可能である。例としては次のものが挙げられる：PBT/PC-又はPET/PC-ブレンド、耐衝撃性成分として、例えばMSA-、又はグリシジルメタクリレートにより変性されたゴムを含有する耐衝撃性に変性されたポリエステル、ポリエステル/ポリアミド-ブレンド、ポリエステル及びポリオレフィンから成るブレンド、並びにポリエステル及びPMMAのブレンド、PMMI、ABS、エポキシ樹脂又はブロックコポリエーテルエステル-エラストマー。このような系は、例えば次の刊行物中に記載されている：Polymer Blends, Ed.: E. Martuscelli, R. Palumbo及びM. Kryszevski, Plenum Press, New York, 1980; Polymer Alloys III, Ed.: D. Klempner及びK. C. Frisch, Plenum Press, New York, 1983; 国際公開第WO-A-87/00850; ヨーロッパ特許(EP-A)第0037547号明細書; ヨーロッパ特許(EP-A)第0276327号明細書並びにH. Saechtling, Kunststoff-Taschenbuch, 第25版, C. Hanser Verlag, Muenchen,

Wien, 1992。

【0040】ポリエステルブレンド中のポリエステルの割合は、この場合、全てのポリマー成分の総重量に対して少なくとも30重量%であるべきである。

【0041】ポリエステルマトリックスを有する繊維複合材料としては、一方でアンカット補強繊維又はそれから成る織物及び一方でポリエステルから成るマトリックス、ポリエステル成形材料又はポリエステルブレンドから成る材料がこれに該当する。

【0042】ポリエステルから成るマトリックスを有する繊維複合材料、ポリエステル成形材料又はポリエステルブレンドを、種々異なる方法で製造することができる; 例えば、ポリエステルに含浸させた補強繊維又は補強織物(いわゆる、プレプレグ)を圧力及び温度により固めて、ラミネート板にすることができる。ポリエステル繊維と補強繊維とから成る混合糸、又は前記の熱可塑性物質から成るフィルム及び補強繊維から成る織物を圧力及び温度下で、加工して複合材料にすることもできる。好適な補強繊維は、例えばガラス繊維、炭素繊維及びアラミド繊維である。

【0043】軟質成分に使用されるゴムは、例えばEP(D)M-ゴム、SB-ゴム(E-SBR又はL-SBRとして)、BR、NR、IR、IIR、CIIR、BIIIR、NBR、CR、スチロール含有ブロックコポリマー及び/又はポリアルケニレンである。

【0044】EP(D)M-ゴムは、ツィーグラ-ナッター触媒の存在で、エチレン及びプロピレン及び場合によりジエンから成る混合物を重合させる公知の方法により製造されたゴムである。

【0045】EP(D)M-ゴムを、次のものから成る混合物を重合することにより製造する:

エチレン 25重量%以上

プロピレン 25重量%以上

有利には共役されていないジエン、例えばビシクロ(2, 2, 1)-ヘプタジエン、ヘキサジエン-1, 4、ジシクロペンタジエン及び殊に5-エチリデンノルボルネン 10重量%まで(殊に1~3重量%)。

【0046】SB-ゴムとしては、最大約40重量%までのスチロール含分を有するE-及びL-SBRのどちらもが、これに該当する。

【0047】E-SBRを、公知の方法でエマルジョン中で重合させることにより製造し、一方、L-SBRを溶液中で重合させることにより製造する。

【0048】ブタジエンゴム(BR)を例えば、Li-又はCo-触媒を用いて重合させることによる公知の方法で製造する。この場合、結合の方法は適合性に影響を与えない。

【0049】天然ゴム(NR)は通常、シス-1, 4-型が使用されるが、本発明の範囲では、トランス-1,

4-型も好適である。

【0050】イソブレンゴム (IR) を、それが例えば Ti-又は Li-触媒を用いて製造されたか、されなかったかに関わらず、使用することができる。シス-1, 4/トランス-1, 4-含分もしくは1, 2-及び3, 4-含分は接合特性に影響を与えない。

【0051】イソブテン-イソブレン-ゴム (IIR) は、そのものとして、又はハロゲン化された形 (CIIR) もしくは BIIR) で使用することができる。

【0052】ニトリルゴム (NBR) を、ブタジエンと 10 アクリルニトリルとを重量比約51:48~82:18で共重合させることにより得る。この製造を、実際には、もっぱら水性エマルジョン中で実施する。この場合、生ずるエマルジョンを、本発明の範囲での使用のために、後処理して固形ゴムにする。

【0053】クロロブレンゴム (CR) を通常、ラジカルエマルジョン重合により製造する。この場合、種々異なる構造のモノマーが、ポリマー中に組み込まれる。シス-1, 4/トランス-1, 4-含分もしくは1, 2-及び3, 4-含分もしくは頭部/頭部-結合及び頭部/ 20 尾部-結合の割合は、接合特性に影響を与えない。

【0054】スチロール含有ブロックコポリマーとしては、スチロール/ブタジエン又はスチロール/イソブレンをベースとする全ての公知のタイプを使用することができる。このための例は、SB、SBS及びSIS並びにブロックコポリマーを多数含有する相応するタイプである。このコポリマーは、この場合線状又は分枝状であ 30 ってよい。また更に、軟質相は水素化されていてよい；即ち、相応するブロックコポリマーは、スチロール-エチレン-ブチレン-スチロール-ブロックコポリマー (SEBS) とも称される。

【0055】ポリアルケニレンはシクロアルケンの開環重合もしくは環原子数増加性重合 (ringerweiternde Polymerisation) により製造される [K. J. Ivin, T. Saegusa, "Ringopening Polymerisation", 第1巻, Elsevier Appl. Sci. 40 Publischers, London, (殊に121~183頁), (1984) 参照]。これによると、ポリオクテニレンが有利である (A. Draexler, Kautschuk+Gummi, Kunststoff 1981, 185~190頁参照)。種々異なるシス-及びトランス-二重結合の割合並びに種々異なる分子量を有するポリオクテニレンは文献公知の方法により得られる。

【0056】本発明の範囲においては、EP (D) M-ゴム30~100重量部及び他のゴム70~0重量部から成るゴムを使用するのが有利である。

【0057】填料としては、通常ゴムに使用される全ての物質、例えばカーボンブラック、珪酸、珪酸塩、炭酸 50

カルシウム、酸化亜鉛及び滑石が好適である。高活性填料を使用する場合には、複合接合の達成のためにシランの量を高める必要がある。

【0058】好適な軟化剤は、殊にナフテン系及び/又は脂肪族油又は特にゴム工業において慣用の軟化剤、例えばゴム100重量部に対して、有利には50重量部までの量のポリアルコール脂肪酸エステル又はチオエーテルである。

【0059】好適な過酸化係加硫剤は、EP (D) M-ゴムの架橋のために当業者に公知である過酸化物、例えば、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス (t-ブチルペルオキシ) -ヘキサン、ジクミルペルオキシド、4, 4-ジ-t-ブチルペルオキシ-n-ブチルバレート、1, 1-ジ-t-ブチルペルオキシ-3, 3, 5-トリメチル-シクロヘキサン及びビス (t-ブチルペルオキシイソプロピル) ベンゾールである。過酸化係加硫剤の使用に関する詳細は、Akzo-Chemie社の会社パンフレット "Rubbery Chemical - Crosslinking - Peroxides" (1985年4月出版) に記載されている。

【0060】加硫促進剤としては、例えばトリアリルシアヌレート (TAC) 及びアクリレート、例えばエチレングリコールジメタクリレート (EDMA)、ブタンジオール-ジメタクリレート (BDMA) 及びトリメチロールプロパントリメタクリレート (TRIM) が好適である。TAC、BDMA及び/又はEDMAが有利である。

【0061】好適なシランは例えば、ビニルトリメトキシ-及びトリエトキシシラン、ビニルトリス (2-メトキシ-エトキシ) シラン、3-メタクリルオキシプロピル-トリメトキシ-及びトリエトキシシラン並びにグリシジル-オキシプロピルトリメトキシシランである。これらを、ゴム100重量部に対して、有利には1~8重量部、殊に有利には2~6重量部使用する。

【0062】ゴム組成物はさらに、他の添加物、例えば加硫抑制剤、老化防止剤、加工助剤、離型剤及び/又は発泡剤を含有することができる。一般に、これらの更なる添加物は、ゴム100重量部に対して最大50重量部までである。このようなコンパウンドの製造を、例えば F. W. Barrowが "Rubber Compounding" (1988, Marcel Dekker Inc., New York 及び Basel) に、又は W. Kleemannが "Mischungen fuer die Elastverarbeitung" (1982, VEB Deutscher Verlag fuer Grundstoffindustrie) に記載している。

【0063】ポリエステルをベースとする硬質成分とエラストマー成分とから成る複合材料を、硬質成分と接触して、ゴムコンパウンドを加硫することにより製造す



る。

【0064】一方でポリエステル、ポリエステル成形材料又はポリエステルブレンド、及び一方でゴム-コンパウンドから成る物体を、この場合1工程又は2工程で製造することができる。繊維複合材料とゴム-コンパウンドとから成る物体は2工程で製造される。

【0065】2工程法の際には、まず、例えばプレプレグの例えば射出、押出又は圧縮成形により硬質成形部材を製造し、かつ、第2工程で、場合により予め成形されたゴムコンパウンドを送り込み、かつゴムの加硫条件を10 実施する。圧縮、射出又は押出成形により、硬質成分にゴムを送り込むことができる。

【0066】2工程射出成形の際には、2色射出成形部材の2工程製造の際と同様に実施する。インナー材料としては、前記硬質材料の成形部材を使用する。射出成形装置のシリンダー及びスクリューを、公知の方法によりゴム加工のために準備し、かつ、金型は加硫温度まで加熱可能なものである。外側に離型助剤を使用する場合には、それが複合体接合に悪影響を与え得るので、それが材料の界面に達しないよう注意する必要がある。

【0067】2工程押出成形での、送り込み及び加硫の際には、例えば、第1工程で製造された熱可塑性物質からの異形材（例えば管）を、ゴム物質で被覆し、かつ場合により加圧下で加硫する。同様に、プレート、不織布、織物及びロープを処理することができる。

【0068】1工程射出成形の場合には、1工程の2色射出成形法と同様に処理する。この場合には、一方には熱可塑性物質処理のための射出成形装置を、他方にはゴム処理のための射出成形装置を備える。金型を、ポリエステル、ポリエステル成形材料もしくはポリエステルブレンドの硬化温度より低い所定の加硫温度まで加熱する。最適な加硫条件は、選択されたゴム混合物、殊にその加硫系及び成形部材形状に依存する。添加剤であるシランは反応条件に影響を与えないので、この場合、公知の経験値を根拠にすることができる。

【0069】シリンダー内のゴム混合物の好適な物質温度は、一般に40～80℃、有利に60～70℃の範囲である。

【0070】好適な加硫温度はインサート部材の軟化温度に応じて調節する。これは一般に140～200℃の範囲である。インサート材料の軟化温度が、それを許容する場合には、前記の範囲の温度、例えば170～190℃を選択する。加硫時間を、殊にゴム混合物以外に、加硫温度及び部材の形状に応じて調節する。これらは一般に30秒～30分である；より低い温度及びより厚いゴム部材は、より長い時間を必要とする。

【0071】本発明による方法並びに、それを用いて製造された複合材料は、次の利点により優れている：

—この複合材料は、有利にも僅か数分で製造される。

【0072】—複合材料系に使用されたポリエステル

は、高い耐熱形状安定性、良好な溶剤安定性、優れた滑り摩擦特性、並びに僅かな水分吸収のみを有し、かつ、外面的にも問題なく使用可能である。

【0073】—テストケースにおいて、ゴム内の凝集力破壊は生ずるが、相界面での分離は生じない程度にこの複合材料は強固である。

【0074】この複合材料から、例えば次の物体を製造することができる：ゴムで被覆されたローラ、フランジ、管-及びチューブ連結材、封止フレーム（Dichtungsrahmen）、衝撃-及び光線吸収部材、ばね素子（Feder element）、振動緩衝材（Schwingsdaempfer）、強化ゴム異形材、運搬ベルト、伝導ベルト、ビデオ-及びオーディオ-テープレコーダー用の支持ロール、シールリング、殊に軸シールリング、走行ロール、連結-及びブレーキ板、ダイヤフラム、シールリングを備えたピストン、強化蛇腹、ポンプケーシング、ポンプフラップ弁、ポリエステル強化ゴム管等。

【0075】次に、本発明を例により詳述する。

【0076】

【実施例】ゴム混合物を製造するために次の原料を用いた：Buna Huel s AP341、ML（1+4）100℃=70のムーニー粘度を有する統計的EPDM-ゴム（Huel s AG、D-45764 Marl）

Durex O：20m<sup>2</sup>/gのCTAB値を有するDegussa社のカーボンブラック

Corax N220：111m<sup>2</sup>/gのCTAB値を有するDegussa社のカーボンブラック

30 Corax N550：43m<sup>2</sup>/gのCTAB値を有するDegussa社のカーボンブラック

Omyalite：約7.5m<sup>2</sup>/gの特殊な表面を有するOmya社（Koeln）の炭酸カルシウム

Sillitin Z86：約14m<sup>2</sup>/gの特殊な表面を有するHoffmann Mineral社（Neuburg, Donau）の珪酸アルミニウム

ZnO RS：Carl Arnsberger（Koeln）社の酸化亜鉛

Vulkanox HS：Rhein-Chemie社（Rheinau）の重合2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン

BDMA：Lehmann & Voss社の珪酸カルシウム上の75%ブタンジオールジメタクリレート

Perkadox 14/40：Akzo Chemicals社（Dueren）の炭酸カルシウム及びSiO<sub>2</sub>上の40%ビス-tert-ブチルペルオキシ-イソプロピルベンゼン

DYNASILAN MEMO：Huel s社（Troisdorf）のメタクリル-オキシプロピル-トリメトキシシラン

DYNASILAN AMEO: Hue ls 社 (Tro  
is dorf) のアミノプロピルトリエトキシシラン  
DYNASILAN VTMOEO: Hue ls 社 (T  
ro is dorf) のビニルトリ (メトキシ-エトキ  
シ) シラン

DYNASILAN GLYMO: Hue ls 社 (Tr  
o is dorf) のグリシジル-オキシプロピルトリメ  
トキシシラン

DYNASILAN DAMO: Hue ls 社 (Tro  
is dorf) のN-アミノエチル-3-アミノプロピ 10  
ルトリメトキシシラン

Sunpar 2280: Sun Oil 社 (ベルギー)  
のバラフィン (73%)、ナフテン (23%) 芳香族化  
合物 (4%) から成る油

ポリエステル原料として次の成形材料を使用した: タイ  
プA (本発明外) は、一般のポリブチレンテレフタレート  
である Hue ls AG 社 (D-45764 Marl) の VESTODUR 1000 に相応する; 溶液粘度  
J 108 cm<sup>3</sup>/g。

【0077】タイプBは、1, 4-ブテン-2-ジオール 20  
1モル%の共重縮合分を有するポリブチレンテレフタ  
レートに相応する; 溶液粘度 J 105 cm<sup>3</sup>/g。

【0078】タイプCは、1, 4-ブテン-2-ジオール  
5モル%の共重縮合分を有するポリブチレンテレフタ  
レートに相応する; 溶液粘度 J 106 cm<sup>3</sup>/g。

【0079】タイプDは、1, 4-ブテン-2-ジオール  
10モル%の共重縮合分を有するポリブチレンテレフ  
タレートに相応する; 溶液粘度 J 105 cm<sup>3</sup>/g。

【0080】タイプEは、1, 4-ブテン-2-ジオール 30  
20モル%の共重縮合分を有するポリブチレンテレフ

タレートに相応する; 溶液粘度 J 106 cm<sup>3</sup>/g。

【0081】タイプF (本発明外) は、切断ガラス繊維  
30重量%を有するポリブチレンテレフタレートであ  
る、Hue ls AG 社 (D-45764 Marl) の VESTODUR GE 30 に相応する; 溶液粘度 1  
08 cm<sup>3</sup>/g。

【0082】タイプG (本発明外) は、ガラス球30重  
量%を有するポリブチレンテレフタレートである、Hu  
e ls AG 社 (D-45764 Marl) の VES  
TODUR GK 30 に相応する; 溶液粘度 J 104  
cm<sup>3</sup>/g。

#### 【0083】ゴム混合物の製造

I~XVの個々のゴム混合物の製造を、Batch-L  
abor-Messknetter (Haake社製) 中  
で実施した。60℃の開始温度と、64Upmの回転数  
で、まず、BUNA HUELS AP341 28.  
57gに可塑性を与えた。約5分かけて、第1表に記載  
された填料、Sunpar 2280 5.71g、Zn  
O RS1.43g及びVulkanox HS0.5  
7gを添加し、かつ更に3分間かけて均質化した。この  
時間内に、温度は約110℃まで上昇した。この予備混  
合物を引続き室温で24時間以上放置した。引続き、同  
じ条件 (開始温度60℃、64Upm) で、Perka  
dox 14/40 1.71g、BDMA 0.43g並  
びに第1表に記載されたシランを約4分間かけて均質に  
添加した。その際、混合物の温度は130℃より上昇し  
なかった。

#### 【0084】第1表

【0085】

【表1】

## ゴム混合物の組成

混合物	填 料					DYNASILAN-タイプ				
	Sillitin Z86 [g]	Omyalite [g]	Durex 0 [g]	Corax N 220 [g]	Corax N 550 [g]	MEMO [g]	GLYMO [g]	AMEO [g]	DAMO [g]	VTMDEO [g]
I ★	-	-	22,86	-	-	-	-	-	-	-
II	-	-	22,86	-	-	0,57	-	-	-	-
III	-	-	22,86	-	-	1,14	-	-	-	-
IV ★	-	-	22,86	-	-	-	-	-	1,14	-
V ★	-	-	22,86	-	-	-	-	1,14	-	-
VI	-	-	22,86	-	-	-	1,14	-	-	-
VII	-	-	22,86	-	-	-	-	-	-	1,14
VIII ★	22,86	-	-	-	-	-	-	-	-	-
IX	22,86	-	-	-	-	1,14	-	-	-	-
X ★	-	22,86	-	-	-	-	-	-	-	-
XI	-	22,86	-	-	-	1,14	-	-	-	-
XII	-	-	-	22,86	-	1,14	-	-	-	-
XIII	-	-	-	-	22,86	1,14	-	-	-	-
XIV	-	-	-	22,86	-	-	1,14	-	-	-
XV	-	-	-	-	22,86	-	1,14	-	-	-

★ 本発明外

## 【0086】複合材料の製造

試験ポリエステルから、250℃のシリンダー温度で射出成形により試験体(100×100×4mm)を製造した。引続き、V2A-鋼(100×100×8mm)製の一定形の板を置き、かつ20mm幅のPTFE-箔片で片面を塗覆した。全面を試験されるべきゴム混合物を用いて被覆した。このようにして準備された板に、水圧プレス(Schwabenthan-Polystat 200T)中で、180℃、200バールで20分間圧力をかけた。

## 【0087】複合材料接着度試験

ポリエステル材料と加硫ゴムとの複合材接着度の試験を、DIN53531による剥離実験(Schaelversuch)により実施した。この際、テフロン箔に

より加硫の際にポリエステル材料から分離されたゴム部材を、剥離実験の際にゴム片が熱可塑性物質表面に対して垂直に引きはがされるように引張った結果を、第2表に示し、その際、評価は次の基準により行った：

H：接着（ゴム内で破損、即ち凝集力のある破損；高い分離力）

-：非-接着（ゴムとポリエステルとの境界面で破損、即ち癒着性の破損；僅か、あるいは非常に僅かな分離力）

t：部分的接着（凝集力のある破損及び癒着性の破損の中間；中程度の分離力）

## 第2表

【0088】

【表2】

## 複合材料接着度の試験

例	ゴム混合物	成形物						
		A★	B	C	D	E	F★	G★
1	I★	-	-	-	-	-	-	-
2	II	-	-	-	-	H	-	-
3	III	-	H	H	H	H	t	t
4	IV★	-	-	-	-	-	-	-
5	V★	-	-	-	-	-	-	-
6	VI	-	t	H	H	H	-	-
7	VII	-	t	H	H	H	t	t
8	VIII★	-	-	-	-	-	-	-
9	IX	-	-	-	H	H	t	t
10	X★	-	-	-	-	-	-	-
11	XI	-	-	-	H	H	t	t
12	XII	-	-	-	t	H	-	-
13	XIII	-	t	H	H	H	t	t
14	XIV	-	-	t	H	H	-	-
15	XV	-	t	t	H	H	-	-

★ 本発明外

【0089】例3、7、9、11及び13は、強化もしくは填料含有成形物（成形物F及びG）を使用した場合にも、その成形材料が通常のポリエステルから成っている場合には、部分的な接着が得られることを示している。これらを次の方法で 사용할 ことができる：

1) 強化もしくは填料含有成形材料を使用する場合に

は、堅固な複合材料を生ぜしめるために、比較的僅かな二重結合分がポリエステル中に必要である；又は

2) ポリエステル中に比較的高い二重結合分を有する強化もしくは填料含有成形材料を使用する場合には、堅固な複合材料を製造するために必要とされるシランの量を減少させる。